



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01B 5/14, 1/22, H05K 9/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/48107</p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月18日(18.12.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01866</p> <p>(22) 国際出願日 1997年6月2日(02.06.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/149505 1996年6月11日(11.06.96) JP 特願平9/52053 1997年3月6日(06.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友大阪セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.)[JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田美土代町1番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>高宮直樹(TAKAMIYA, Naoki)[JP/JP] 〒270-14 千葉県印旛郡白井町桜台2-4-8-1303 Chiba, (JP)</p> <p>国光康徳(KUNIMITSU, Yasunori)[JP/JP] 〒271 千葉県松戸市樋野口756 Chiba, (JP)</p> <p>安達謙二(ADACHI, Kenji)[JP/JP] 〒274 千葉県船橋市新高根3-27-2-403 Chiba, (JP)</p> <p>森 一倫(MORI, Kazutomo)[JP/JP] 〒272 千葉県市川市新田2-1-11-407 Chiba, (JP)</p>	<p>野田一郎(NODA, Ichirou)[JP/JP] 〒275 千葉県習志野市津田沼3-7-9 Chiba, (JP)</p> <p>若林淳美(WAKABAYASHI, Atsumi)[JP/JP] 〒272-01 千葉県市川市湊新田1-4-2-402 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, LOW-REFLECTION TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, AND DISPLAY</p> <p>(54) 発明の名称 透明導電膜、低反射透明導電膜および表示装置</p> <div data-bbox="379 1384 1220 1617" data-label="Diagram"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A transparent conductive film including a transparent conductive film which contains at least two kinds of metal by 10 wt.% in total. The conductive film has high transparency, toning property, and conductivity, exhibits excellent antistatic and electromagnetic wave shielding effects, and enables adjustment of the color tone of a picture transmitted through the film. The conductive film also has high durabilities, such as the salt water, oxidation, and ultraviolet-ray resistances. A low-reflection transparent conductive film is provided with a layer (1) composed of the above-mentioned transparent conductive film and at least one transparent thin film (2) formed over or under the layer (1) and having a different refractive index than that of the layer (1). This low-reflection transparent conductive film is manufactured inexpensively and has high transparency, toning property, and conductivity, exhibits high antistatic, electromagnetic wave shielding, and reflection preventing effects, and enables adjustment of the color tones of a picture transmitted through the film. This conductive film also has high durabilities, such as the salt water, acid, oxidation, and ultraviolet-ray resistances. A display has a screen provided with the above-mentioned low-reflection transparent conductive film thereon. Therefore, the display has high transparency, toning property, and conductivity, exhibits high antistatic, electromagnetic wave shielding, and reflection preventing effects, and enables adjustment of the color tones of a picture transmitted through the film. In addition, the display also has high durabilities, such as the salt water, acid, oxidation, and ultraviolet-ray resistances.</p>		

(57) 要約

本発明の透明導電膜は、少なくとも2種の金属を合計で10重量%以上含有する透明導電層を有する。このものは透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、透過画像の色調が調整でき、かつ耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れている。

本発明の低反射透明導電膜は、前記の透明導電層1と、この透明導電層の上層および/または下層に、前記透明導電層1の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜2が少なくとも1層設けられている。このものは、安価に製造できて透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、反射防止効果にも優れ、透過画像の色調が調整され、更に耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れている。

本発明の表示装置は、その表示面に前記の低反射透明導電膜が形成されている。このものは透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、反射防止効果にも優れ、透過画像の色調が調整され、更に耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れている。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストラリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明 細 書

透明導電膜、低反射透明導電膜および表示装置

技術分野

この本発明は、透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性も著しく改善された透明導電膜、前記の特性に加えて反射防止効果にも優れた低反射透明導電膜、およびこの低反射透明導電膜が表示面に形成された電磁波遮蔽性の表示装置に関する。

背景技術

一般にガラスやプラスチックなど誘電率の高い透明材料は、静電気を帯び易く、また電磁波を透過し易い。特にTVブラウン管やコンピュータのディスプレイなどとして多用されている陰極線管やプラズマディスプレイなどは、表示面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を輻射して周囲に影響を及ぼす可能性がある。このため、従来からTVブラウン管やコンピュータディスプレイなどに用いられる陰極線管やプラズマディスプレイなどの表示面には、帯電防止および／または電磁波遮蔽のために、透明導電膜が貼着されている。

従来の透明導電膜は、酸化インジウムなどの透明な導電性酸化物をスパッタ法や蒸着法などにより表示面上に形成し、これを表示装置の表示面に貼着するか、または、アンチモンドープ酸化錫とシリカゾル系バインダーとの分散液を表示面の前面に塗布するなどの方法によって形成されている。また、前記の透明導電層の上層および／または下層に、この透明導電層とは屈折率が異なる透明性反射防止層を少なくとも1層積層し、複数の薄膜面で反射することによって生じる干渉効果を利用して反射を防止する機能を付加した透明導電膜も用いられている。

表示装置の表示面に、帯電を防止するばかりでなく電磁波を遮蔽するような高い導電性を有する透明導電膜を形成する従来の方法としては、表示面を蒸着釜に

入れ、酸化インジウム化合物や酸化錫化合物をこれに蒸着して形成する方法（PVD法）や、インジウムや錫の有機化合物または塩溶液などを熱分解して表示面上に透明導電膜を形成する方法（CVD法）などが知られている。

上記の各種方法で形成した透明導電膜は、帯電防止膜としてのみ用いる場合には膜厚が薄くてもよいので十分に透明であるが、電磁波の遮蔽層や電極膜などとして用いる場合には高い導電性が要求されるので膜厚をある程度厚くせざるを得ず、このため透明性が低下して画面が暗くなるとともに、特定の光波長に吸収を生じて導電膜が着色し、透過画像の色相が不自然に変化するという問題があった。また、前記のPVD法やCVD法を用いる場合は、膜を形成するのに真空や高温を必要とするため、大面積の基板に透明導電膜を形成する際には設備投資が高額となり、効率も悪く、製造費が嵩むという問題があった。

設備投資を抑制し、効率よく大型の基板に透明導電膜を形成するために、塗布による方法が提案された。例えば有機インジウム化合物を含む塗料が特開昭52-1497号公報に、インジウム塩や錫塩を水または有機溶剤に溶解した塗料が特開昭63-64012号公報、特開昭55-51737号公報、特開昭58-82407号公報、特開昭57-36714号公報、および特開昭60-220507号公報に記載されている。しかし、これらの塗料を用いて透明導電膜を形成するには、基板に塗布した後350℃以上の高温での熱処理が必要となるので、使用できる基板の材質に制限があり、また製造工程上にも制約が多い。

酸化錫または酸化インジウムなど、透明導電性酸化物の微粒子やコロイドをポリマー溶液やバインダー樹脂に分散させた塗料も、特公昭35-6616号公報、特開昭57-85866号公報、特開昭58-91777号公報、および特開昭62-278705号公報に記載されている。この塗料を用いれば、比較的低温で透明導電膜を形成することができるとされる。

しかし、前記のいずれの透明導電膜も、実用的な透明度を得ようとすれば塗膜の膜厚を薄くする必要があり、薄くすれば導電性が低下するので、帯電防止のみを目的とした用途には使用できても、電磁波遮蔽の目的には不十分となり、膜厚を厚くすると透明性が低下して画面が暗くなるので、用途が限られることになる。

電磁波遮蔽効果と反射防止効果に優れた透明導電膜として、平均粒径2～200nmの金属微粒子からなる透明導電層と、これより屈折率が低い透明被膜とからなるものが特開平8-77832号公報に記載されている。この透明導電膜は、電磁波遮蔽効果は期待できるものの、金属の光透過スペクトルに依存して透過光の特定波長に吸収を生じ、導電膜が着色し、透過画像の色相が不自然に変化するという問題が解決できず、また反射防止効果も期待できなかった。

前記の他に、単に導電膜を形成する目的であれば、感光性樹脂中に還元金属コロイド粒子を分散させた塗料を塗布する方法が特開平4-23484号公報に、また導電性ペーストを用いて誘電体グリーンシート上にスクリーン印刷法により印刷する方法が特開平4-196009号公報に記載されているが、これらはいずれも不透明であって、透明導電膜を得ることはできない。

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、安価に製造できて透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、透過画像の色調が調整され、更に耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れた透明導電膜、前記の特性に加えて反射防止効果にも優れた低反射透明導電膜、およびこの低反射透明導電膜が表示面に形成された電磁波遮蔽性の表示装置を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも2種の金属を10重量%以上含有してなる透明導電層を有する透明導電膜が、比較的安価に製造できてしかも透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、透過画像の色調が調整でき、かつ耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れていることを見だし本発明に到達した。

従って本発明は、少なくとも2種の金属を合計で10重量%以上含有する透明導電層を有することを特徴とする透明導電膜を提供する。

前記において、透明導電層中の少なくとも2種の金属は、銀、金、銅、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、レニウムおよびニッケルからなる群から選ばれたものであることが好ましい。

前記において、透明導電層中の少なくとも2種の金属の内の1種は、銀であることが好ましい。

前記において、前記の透明導電層中の少なくとも2種の金属の内の1種は、パラジウムであることが好ましい。

前記において、透明導電層はパラジウムと銀とを含み、かつPd : Agの比率が、30～99重量% : 70～1重量%であることが好ましい。

前記において、透明導電層中の金属の少なくとも一部は、融合して連続した金属薄膜を形成してなることが好ましい。

前記において、透明導電層中の少なくとも2種の金属の少なくとも一部は、合金を形成してなることが好ましい。

前記において、透明導電層は、平均粒径が100nm以下である少なくとも2種の金属微粒子を含有する透明導電層用塗料を基材に塗布した後、150～250℃の範囲内の温度で焼付けて形成されたものであることが好ましい。この透明導電層用塗料は、アルコールを45重量%以上含有するものであることが好ましい。

本発明はまた、前記の透明導電膜の上層および/または下層に、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が少なくとも1層設けられたことを特徴とする低反射透明導電膜を提供する。

前記において、透明薄膜は、SiO₂を含有するものであることが好ましい。

前記において、低反射透明導電膜は、その最外層に透明凹凸層が形成されてなることが好ましい。

前記において、低反射透明導電膜は、それを構成する少なくとも何れか1層に着色材が含有されてなることが好ましい。

本発明は更に、前記の何れかに記載した低反射透明導電膜が表示面に形成されてなることを特徴とする表示装置を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかわる好ましい低反射透明導電膜および表示装置を示す断面図であり、図2は、本発明の好ましい実施例におけるX線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施するための最良の形態の一例を添付の図1によって説明する。図1において、この低反射透明導電膜10は、表示装置の表示面3の前面に形成されていて、表示面3の側から順次、透明導電層1と、この透明導電層1の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜2とが積層されてなっている。

この透明導電層1は、パラジウムと銀とを合計で10重量%以上含有してなっている。このパラジウムと銀との混合割合は、Pd:Agの比率で、好ましくは30~99重量%:70~1重量%の範囲内とされる。このパラジウムと銀とは、それぞれが独立した微粒子として透明導電層1中に含有されていてもよいが、好ましくは、それらの少なくとも一部が融合して連続した金属薄膜を形成し、かつその少なくとも一部がパラジウムと銀とからなる合金を形成している。

この透明導電層1は、パラジウムと銀とが微粒子として存在している場合には各微粒子が互いに接触し、または少なくともこれらの一部が融合して連続した合金薄膜を形成しているので導電性が高く、従って帯電防止効果・電磁波遮蔽効果が優れているばかりでなく、透明性が高く、しかも金属の一部がパラジウムであることから、塩水や日光などの金属腐食性環境下においても導電性が失われることなく、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などを含む耐久性にも優れている。また、金属の一部として銀を含んでいるので、十分な導電性を確保しながら、パラジウムのみを使用する場合に比べ、安価に製造できる。

この透明導電層1は、平均粒径が何れも好ましくは20nm以下のパラジウム微粒子と銀微粒子とを含有し、かつ好ましくはアルコールを45重量%以上含有する塗料を表示面3の上にスピコート用いて塗布し、好ましくは150~250℃の温度で焼付けることにより形成される。この塗料は、含有される金属微粒子の平均粒径が何れも20nm以下とされているので、焼付け温度が150~250℃と低くても、粒子が互いに融合して少なくとも部分的に合金薄膜が形成されることが本発明者らによって見いだされた。またこの塗料中のアルコールは、金属微粒子を含む塗料の粘度と界面張力を低下して均一な厚みの塗膜を形成すると共に、金属微粒子の二次粒子化を防止する上で特に有効であることがわか

った。

図1に示した本発明の好ましい低反射透明導電膜10は、前記の透明導電層1の上層に、この透明導電層1の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜2が1層設けられている。この透明薄膜2は、例えば屈折率が比較的低いSiO₂などから形成されたものであって、透明導電層1の上層にこの透明薄膜2が設けられたことによって、低反射透明導電膜10は外光の反射が有効に防止され、前記の透明性、帯電防止性、電磁波遮蔽性、耐久性に加えて、反射防止性も付与されることになる。

本発明の更に好ましい低反射透明導電膜においては、その最外層に透明凹凸層が形成されている。この透明凹凸層は、好ましくは低屈折率透明膜からなり、表面に凹凸のプロファイルが形成されたものであって、低反射透明導電膜の表面反射光を散乱させ、表示面に防眩性を与える効果がある。

本発明の更に好ましい低反射透明導電膜においては、透明導電層1または透明薄膜2の少なくとも何れか1層に着色材が含有されていてもよい。この着色材は、透明導電層に含有されている金属の種類に由来して可視光の波長帯域である400nm～800nmの範囲内の特定波長帯域に吸収があり、透過画像が不自然な色に見える場合にこの色相を調整する目的、および/または透過画像のコントラストを改善する目的で添加されるものであり、これによって視認性がいっそう改善された低反射透明導電膜を得ることができる。

本発明の好ましい表示装置は、図1に示すように、表示面3の前面に前記の低反射透明導電膜10が形成されてなるものであり、これによって本発明の表示装置は、帯電が防止されて埃などの付着が防止され、電磁波が効果的に遮蔽されて各種の電磁波障害が防止され、しかも画面の透明性が高いので透過画像が明るく、外光反射が効果的に防止されて視認性が高く透過画像が鮮明であり、色相が調整されて透過画像が自然な色に見える。しかも、過酷な環境条件下に長期間にわたって特性の劣化が防止される。

次に、本発明の各構成要素について詳しく説明する。

本発明の透明導電膜は、基本的に、少なくとも2種の金属を合計で10重量%以上含有した透明導電層を有するものである。

前記において、好適に用いることができる金属の例としては、導電性が良好で腐食性が比較的少ないもの、例えば銀、金、銅、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、レニウムおよびニッケルなどを挙げる事ができる。これら金属の少なくとも2種の組み合わせは任意であるが、可視光の波長帯域である400nm～800nmの範囲内において透明性が高く、特定波長の吸収が少なく、従って透過画像の色相が自然で、しかも良好な導電性が得られるものを選択することが好ましい。

前記の透明導電層において、少なくとも2種の金属の内の1種は銀であることが好ましい。この理由は、銀がコロイド状分散液として比較的容易かつ安価に入手可能であり、導電性が高く帯電防止性・電磁波遮蔽性に優れ、しかも透明性の高い導電層が形成できるからである。

銀と組み合わせる金属としては、パラジウムを用いることが好ましい。この理由は、パラジウムは導電性が高くかつ化学的に安定であって、塩化、硫化、酸化雰囲気などに耐性が高く、また可視光の波長帯域である400nm～800nmの範囲内で特定波長帯に吸収がないので透過光の色相が変化せず、透過画像の見易さを損なうことがないからである。

銀は耐塩水性、耐酸性などの点で耐久性が比較的低い金属であるが、これをパラジウムと組み合わせると、透明導電層の成膜時の150℃～250℃の比較的低い焼付け温度においてもパラジウムと銀とが融合してPd-Ag合金を形成するために耐塩水性、耐酸性などの耐久性に優れた透明導電膜が得られる。

パラジウムと銀とを併用する場合、その配合比率は、Pd：Agで30～99重量%：70～1重量%の範囲内とすることが好ましい。パラジウムの配合比率が高くなると透明導電膜の耐塩水性、耐酸性などの耐久性が向上する。

透明導電層の金属の少なくとも一部として銀を用いる場合は、これと組み合わせると例えば金を用いてもよい。銀は可視光帯域の短波長側に特有の吸収を有し、透過画像がやや黄色味に着色して見える傾向があるが、これに比較的少量の金を配合すると、可視光帯域における透過スペクトルの波形が平坦化され、透過画像の色相の偏りが補正される。

透明導電層中の金属の含有量を10重量%以上とする理由は、含有量が10重

量%未満では導電性が低下し、実質的な電磁波遮蔽効果を得ることが困難になるからである。

透明導電層中の金属は、それぞれ独立に微粒子の形態で存在してもよく、または少なくとも一部が融合して連続した金属薄膜を形成していてもよく、更に少なくとも2種の金属の少なくとも一部が融合することによって合金化し、合金薄膜を形成していてもよく、または微粒子と合金薄膜とが混在した状態であってもよい。

前記の透明導電層は、平均粒径が100nm以下である少なくとも2種の金属微粒子を含有する透明導電層用塗料を基材に塗布した後、150～250℃の温度で焼付けることによって形成することができる。金属微粒子の平均粒径が100nm以下である場合は、150～250℃の比較的低い焼付け温度によっても粒子相互の融合と合金化とが促進され、優れた導電性と透明性とを共に有する透明導電層が形成される。金属微粒子の融合と合金化の観点から、特に金属微粒子の平均粒径は20nm以下であることが好ましい。

一方、透明導電層用塗料中の金属微粒子の平均粒径が100nmを越えると、塗膜の光吸収が大となり、実用的な透明度を有する透明導電膜を得ることが困難になる。

前記の透明導電層用塗料は、少なくとも2種の金属微粒子を含有すると共に、アルコールを45重量%以上含有することが好ましい。アルコールは、金属微粒子を含む塗料の粘度と界面張力を低下して均一な厚みの塗膜を形成すると共に、金属微粒子の二次粒子化を防止する上で特に有効である。この効果は、アルコールの含量が45重量%未満では十分に発揮されない。

前記の透明導電層用塗料に用いることができるアルコールの種類は特に限定されるものではないが、低級アルコール、高級アルコール、グリコール類などが使用できる。特に塗料の粘度と界面張力を低下させる観点から炭素数1～4の低級アルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、またはこれらの2種以上の混合物を用いることが好ましい。

前記の透明導電層用塗料は、少なくとも2種の金属微粒子とアルコールの他に、透明導電膜の透明性を更に向上させるなどのために、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウムなどの酸化物、複合酸化物、または窒化物、特にインジウムや錫の酸化物、複合酸化物または窒化物を主成分とする無機性の微粒子を含んでいてもよい。これらの無機微粒子の平均粒径は、前記と同様の理由から100nm以下、特に50nm以下とすることが好ましい。

前記の透明導電層用塗料はまた、透明導電膜の膜強度を向上させるためにバインダー成分を含んでいてもよい。用いることができるバインダー成分の例としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、紫外線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、ケイ素、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコーンモノマー、シリコーンオリゴマーなどの有機・無機系バインダー成分を挙げることができる。

特に式、



(式中、MはSi、TiまたはZrであり、RはC₁～C₄のアルキル基であり、mは1～4の整数であり、nは0～3の整数であり、かつm+nは4である)で表される化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物をバインダーとして用いることが好ましい。

バインダー成分は、過剰に配合すると透明導電膜の導電性が低下するので、通常は10重量%以下の範囲内で配合することが好ましい。

前記バインダー成分と金属微粒子との親和性を高めるために、金属微粒子の表面は、シリコーンカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤や、カルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、リン酸エステル塩、スルホン酸塩、ポリスルホン酸塩などの親油化表面処理剤で処理されていてもよい。

更に前記の透明導電層用塗料は、必要なら金属微粒子の塗料中での分散安定性を保つために各種界面活性剤が添加され、および/またはpHが調整されていてもよい。この目的に使用できる界面活性剤の例としては、例えばポリカルボン酸

塩系、スルホン塩系、リン酸エステル系などのアニオン界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、セルロースなどの高分子系界面活性剤、またはアミン塩系などのカチオン界面活性剤を挙げることができる。また pH の調整は無機酸、無機アルカリ、有機アルカリなどを添加して行うことができる。更に、前記の分散安定剤の他にガラスやプラスチックなどの表示面基材に対する濡れ性や密着性を調整するためにシリコン系界面活性剤やフッ素系界面活性剤を添加することもできる。

透明導電層用塗料の製造方法は特に限定されるものではない。例えば少なくとも 2 種の金属微粒子を含有するコロイド液を、必要に応じて前記のアルコール、無機物微粒子、バインダーなどと混合し、超音波分散機やサンドミルなどの通常用いられる分散技術により均一に分散して製造することができる。

透明導電層は、例えば次の方法により形成することができる。その一つは、平均粒径が 100 nm 以下であるそれぞれの金属微粒子を単独で含むコロイド状分散液、例えば銀ゾルとパラジウムゾルとを別個に調製し、これらを所定割合に混合し、かつ必要に応じて前記のアルコール、透明性無機物微粒子および／またはバインダーなどを添加し、少なくとも 2 種の金属微粒子を含む透明導電層用塗料を調製し、この塗料を、例えば表示面などの基材上に、乾燥後の透明導電層中の前記金属が合計で 10 重量%以上となるような膜厚に均一に塗布し、乾燥し、例えば 150℃～250℃の範囲内の一定温度で例えば 1 時間焼付ける。

透明導電層を形成する他の一つの方法は、例えばそれぞれ平均粒径が 100 nm 以下である金属微粒子を単独で含み、かつ必要に応じて前記のアルコール、透明性無機物微粒子および／またはバインダーなどを含むコロイド状分散液、例えば銀ゾルとパラジウムゾルとからそれぞれの透明導電層用塗料を別個に調製し、これらの塗料を基材上に順次、乾燥後の透明導電層中のそれぞれの金属の割合が所定の値となるような膜厚に均一に塗布し、乾燥し、焼付ける方法である。この方法において、塗布する順序に特別な制限はない。

前記の透明導電層用塗料を表示面などの基材に塗布し、焼付けて成膜することによって本発明の透明導電膜を形成することができる。塗布は一般に、スピナーコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティング、バーコーティング、ス

プレーコーティング、メニスカスコーティング、ディップコーティング、グラビア印刷法など、公知の任意の薄膜塗布技術を用いて行うことができる。この内、スピンコーティングは、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。

塗布後に塗膜を乾燥し、150℃～250℃で焼付けることによって基材の表面に透明導電層が形成される。得られた透明導電層は平滑な被膜を形成していてもよく、また凹凸のある薄片構造や網目構造や羽毛構造を形成していてもよい。

透明導電層用塗料は前記のようにきわめて微細な粒径の金属微粒子を含んでいるので、塗膜を形成したとき、驚くべきことに通常の粗粒子では融合し得ない150℃～250℃の低い焼成温度においても少なくとも一部が融合して連続した金属薄膜が形成されることがわかった。このことは顕微鏡による観察で明らかになる。また、例えば、20 nm以下の平均粒径を有するパラジウム微粒子および銀微粒子を含む塗膜を175℃の焼付け温度で焼成したとき、薄膜の表面電気抵抗が100～1000 Ω/□という低い値となり、粒界抵抗の減少を示していることから知ることもできる。この現象は特に比較的融点が高い銀粒子が存在する場合に顕著であるので、銀粒子の添加量が数重量%程度であっても、例えばパラジウム微粒子を単独で用いた場合に比較して薄膜の表面電気抵抗が大きく改善されることがわかった。

また、少なくとも2種の金属微粒子が融合して生成した金属薄膜においては、合金が生成されていることがわかった。これは例えば前記のパラジウム微粒子および銀微粒子を含む塗膜を175℃で焼成した試料についてX線回折を行うと、図2に示すように、パラジウムならびに銀の存在に由来するピークは認められず、Pd-Ag合金に由来する単一のピークが観察されたことから明らかである。この合金の生成によって本発明の透明導電膜は、高い導電性を有しながら、高度な耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性を獲得することになる。

透明導電層の膜厚は5 nm～200 nmの範囲内とすることが好ましい。特に、膜厚を5 nm～50 nmの範囲内とすることで、必要かつ十分な帯電防止性能および電磁波遮蔽性能を確保しながら良好な透明性が得られるようになる。膜厚が5 nm未満では十分な電磁波遮蔽性能が得難くなるばかりでなく、均一な膜形

成が困難となり、一方、膜厚が200nmを越えると、導電性は問題ないが透明性が低下し、透過画像の視認性が低下することになる。

透明導電膜における少なくとも2種の金属の合計の含有量に関しては、前記の膜厚を考慮して、求める電磁波遮蔽効果を満足するように設計される。

一般に、電磁波遮蔽効果は、下記の式1によって表される。

$$\text{式1: } S(\text{dB}) = 50 + 10 \log(1/\rho f) + 1.7t\sqrt{f/\rho}$$

(式中、 $S(\text{dB})$ は電磁波遮蔽効果、 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ は導電膜の体積固有抵抗、 $f(\text{MHz})$ は電磁波周波数、 $t(\text{cm})$ は導電膜の膜厚を表す。)

ここで膜厚 t は、前記のようにきわめて薄くされるので、式1において膜厚 t の項を無視すれば電磁波遮蔽効果 S は近似的に下記の式2で表すことができる。

$$\text{式2: } S(\text{dB}) = 50 + 10 \log(1/\rho f)$$

すなわち、透明導電膜の体積固有抵抗値(ρ)は、可能な限り小さくするほうが広範な周波数の電磁波に対してより大きい遮蔽効果を現す。一般に、電磁波遮蔽効果は、 $S > 30 \text{ dB}$ であれば有効、 $S > 60 \text{ dB}$ であれば優良とみなされる。規制対象となる電磁波の周波数は一般に $10 \text{ kHz} \sim 1000 \text{ MHz}$ の範囲とされるので、200nm以下の膜厚で良好な電磁波遮蔽効果を得るには、透明導電層の体積固有抵抗値(ρ)を $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが望ましい。

この条件を充たすためには、透明導電層が金属を合計で10重量%以上含有することが好ましい。金属含有量が10重量%未満では導電性が低下し、実質的な電磁波遮蔽効果を得ることが困難になるからである。

前記の透明導電層は、含有されているパラジウム以外の金属に由来して着色している場合、紫外線照射、赤外線照射、マイクロウェーブ照射、エックス線照射、ガンマ線照射などのエネルギー照射により、透明導電膜中の金属に特有の光吸収を抑制し、色相を調整することもできる。

本発明の透明導電膜は、前記の透明導電層の単一層で形成されていてもよく、または複数の透明導電層または導電機能を有しない透明薄膜層との積層物から形成されていてもよい。

次に、本発明の低反射透明導電膜について説明する。

この低反射透明導電膜は、前記の透明導電膜の上層および/または下層に、前

記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上形成されている。この透明薄膜は、膜の界面における外光反射を干渉効果によって除去または軽減し、透明導電膜に反射防止効果を付与するために用いられるものである。この透明薄膜は、必ずしも1層に限定されるものではなく、多層に形成されていてもよい。

一般に、多層薄膜における界面反射防止能は、薄膜の屈折率と膜厚、および積層薄膜の層数により決定されるため、本発明の低反射透明導電膜においても、積層薄膜の層数を考慮して透明導電膜および透明薄膜の厚みを適宜設計することにより、効果的な反射防止効果を付与することができる。

透明薄膜は、単に多層薄膜における界面反射を防止するのみならず、表示装置の表示面に用いたとき表面を外力から保護する効果も期待される。そこで、実用上十分な強度を有しかつ屈折率が透明導電膜より低い透明薄膜を透明導電膜の上層に設けることが好ましい。これによって、陰極線管、プラズマディスプレイなどの表示装置に用いることができる実用的な低反射透明導電膜が得られる。

前記の透明薄膜を形成する素材としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性、熱硬化性、または光・電子線硬化性樹脂；ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物；シリコーンモノマーまたはシリコーンオリゴマーなどを挙げることができ、これらは単独で、または混合して用いることができる。

特に好ましい透明薄膜は、膜の表面硬度が高く、屈折率が比較的低い SiO_2 の薄膜である。この SiO_2 薄膜を形成し得る素材の例としては、例えば下式



(式中、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基であり、mは1~4の整数であり、nは0~3の整数であり、かつ $m+n$ は4である)

で表される化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物を挙げることができる。この化合物の例として、特にテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)は、薄膜形成性、透明性、膜強度および反射防止性能の観点から好適に用いられる。

前記の透明薄膜は、透明導電膜と異なる屈折率に設定できるのであれば、各種

樹脂、金属酸化物、複合酸化物、または窒化物など、または焼付けによってこれらを生成することができる前駆体などを含んでいてもよい。

透明薄膜の形成は、透明導電膜の形成に用いた方法と同様に、前記の成分を含む塗布液（透明薄膜塗料）を均一に塗布して成膜する方法によって行うことができる。塗布は、スピコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティング、バーコーティング、スプレーコーティング、メニスカスコーティング、ディップコーティング、グラビア印刷法などによることができるが、特にスピコーティングが好ましい。塗布後は塗膜を乾燥し、好ましくは焼き付けまたは光・電子線照射することによって強固な膜が形成される。

本発明の低反射透明導電膜は、その最上層に透明凹凸層、すなわち凹凸のプロファイルを有する透明膜が形成されていてもよい。この透明凹凸層は、低反射透明導電膜の表面反射光を散乱させ、表示面に防眩性を与える効果がある。十分な防眩性を与えるためには、グロス値（光沢度）を平坦面のグロス値より10%～40%、好ましくは20%～40%の範囲内で低下させるように凹凸面を形成することが好ましい。グロス値が40%を越えて低下すると、これに伴ってヘーズ値が3%以上となることが多く、この場合には膜面が白味を帯びて透過画像の解像度など視認性が低下する弊害が生じる。

透明凹凸層の凹凸面の形状は、目的に応じて、外光の映り込みが少なく、かつ透過画像が鮮明に見えるように適宜に選択することができる。代表的な形状としては、例えば面上に多数の半球状または角錐状突起または凹陷が規則的または不規則的に分布した形状、多数の畝状の凹凸が簾状または波形に配列された形状、平面に規則的または不規則的な溝が多数形成された形状などを挙げることができる。

前記のいずれの形状であっても、グロス値の低下を20%～40%の範囲内とするためには、凹凸の高低差（凸部の山頂と凹部の谷底の高低差）は、平均で0.01 μ m～1 μ mの範囲内とすることが好ましい。この高低差が0.01 μ m未満の場合は、実質的に平坦面と同等となって十分な防眩効果を得ることができない。また、高低差が1 μ mを越えると、ヘーズが増大し、透過画像の解像度を低下させることになる。

透明薄膜の上面に透明凹凸層を形成するには、例えば透明薄膜上に、粘度を適当に調整した透明性塗料をスプレーしてディスクリート層（微粒層）を形成し、焼き付ける方法を用いることができる。また、例えば透明性微粒子、例えばSiO₂微粒子と媒体とを含む透明性塗料を透明薄膜上に均一な厚みに塗布し、溶剤を揮発させて透明性微粒子による凹凸を形成してもよい。更に、型押し技術またはエッチング技術によって、平坦な透明薄膜の表面に凹凸を形成することもできる。

透明凹凸層の屈折率を透明導電層と異なる屈折率に設定すれば、この透明凹凸層は、外光反射の散乱ばかりでなく、層間反射の防止にも有効となる。また、この透明凹凸層も透明薄膜と同様にハードコート性とすることが膜強度および反射防止性の点から好ましい。これらの観点から、透明凹凸層は、透明薄膜を形成したものと同様の塗料、例えばテトラエトキシシラン塗料を用いて形成することが膜強度および反射防止性の点から好ましい。

本発明の低反射透明導電膜は、これを構成する少なくとも何れか1層に着色材が含有されていてもよい。この着色材は、透明導電層に含まれる金属に由来して光の透過スペクトルに偏りが生じる場合に、マスキングによって透過画像の色相を自然に見えるように調整したり、透過画像の色彩コントラストを改善するために添加されるものである。例えば金属の1種として銀を用いた場合、銀は400nm～530nmの短波長可視光に吸収があるため透明導電層が黄色味に着色し、透過画像の色相が不自然に見える。着色材の添加はこれを補正して可視光の全波長帯域にわたって光の透過スペクトルを平坦化し、透過画像の色相を改善する効果がある。

本発明の低反射透明導電膜に好適に用いることができる着色材は、青色、紫色、または黒色の着色材である。このうち、紫色顔料と青色顔料は透過画像の調色に特に有効であり、黒色顔料は調色効果もあるが、透過画像の色彩コントラストを高める効果もある。

好適に用いることができる着色材の例としては、例えば、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、インダンスロンプルー、ジオキサジンバイオレット、アニリンブラック、アルカリブルー、酸化チタン、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー

一、セルリアンブルー、クロム酸亜鉛、群青、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、紺青、カーボンブラックなどの有機および無機顔料、ならびにアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノロン染料、ナフトキノロン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料などの青色、紫色、または黒色系の染料を挙げることができる。

しかし本発明の低反射透明導電膜は、画面を特定の色に着色するなどの目的で前記の調色用以外の色相の着色材を含んでいてもよい。

また、上記の通常の着色材の他に、例えば3原色以外の可視光を選択的に吸収するフィルター効果を有するもの（例えば、特開平1-320742号公報、特開平3-11532号公報、特開平3-254048号公報など参照）、可視光の透過率を全般にわたって低下させることにより高コントラスト効果を得るもの（例えば、特開平6-80903号公報など参照）、積層体の光干渉による反射防止膜における最小反射率と略一致する着色材を用いて反射防止効果を得るもの（例えば、特開平5-203804号公報など参照）、または特定波長の可視光を吸収して目に優しい自然な画像を得るもの（例えば、特開平7-151903号公報など参照）など、従来から透明導電膜または陰極線管の表示面に用いられまたは提案されている着色材も使用可能である。

本発明の低反射透明導電膜は、例えば陰極線管、プラズマディスプレイ、液晶表示装置、タッチパネル、電光表示装置など各種表示装置の表示面、自動車・建物などの窓、電子レンジの覗き窓などに有効に適用することができる。

本発明の表示装置は、前記の低反射透明導電膜が表示面に形成されてなっている。この表示装置は、表示面の帯電が防止されているので画像表示面に埃などが付着せず、電磁波が遮蔽されるので各種の電磁波障害が防止され、光透過性に優れているので画像が明るく、膜厚が均一なので表示面の外観が改善され、反射が抑制されているので視認性が良好であり、しかも塩水や日光などの金属腐食性環境においても導電性が失われることなく、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などを含む耐久性が高い。

特に透明導電膜がパラジウムを含む本発明の表示装置は、海上輸送時の海水や

オペレーターの汗などからもたらされる食塩分などのハロゲン塩や、温泉地などにおける硫化水素ガス、更に大気中の SO_x ガス、酸性雨などの酸性液体、紫外線照射などにより発生するオゾンなどの酸化性ガスなどに対しても耐性が高く、これらの劣化因子を含む環境下に置かれても、長期にわたって帯電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、色相、膜強度などの初期性能を維持することができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は如何なる観点からもこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例および比較例に共通の原液として、下記のを調製した。

(パラジウム水性ゾル)

0.15ミリモル/lの塩化パラジウムを含む水溶液と、0.024ミリモル/lの水素化ホウ素ナトリウムを含む水溶液とを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.189モル/lのパラジウム微粒子(平均粒径10nm)を含む水性ゾルを得た。

(白金水性ゾル)

0.25ミリモル/lの塩化白金酸水和物を含む水溶液と、0.15ミリモル/lの水素化ホウ素ナトリウムを含む水溶液とを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.103モル/lの白金微粒子(平均粒径10nm)を含む水性ゾルを得た。

(銀水性ゾル)

クエン酸ナトリウム二水和物(14g)、硫酸第一鉄(7.5g)を溶解させた水溶液(60g)を5℃に保持した状態で、これに硝酸銀(2.5g)を溶解した水溶液(25g)を加え、赤褐色の銀ゾルを得た。この銀ゾルを遠心分離により水洗して不純物を除去した後、純水を加えて0.185モル/lの銀微粒子(平均粒径10nm)を含む水性ゾルを得た。

(透明薄膜塗料)

テトラエトキシシラン(0.8g)と0.1N塩酸(0.8g)とエチルアルコール(98.4g)とを混合し、均一な水溶液とした。

(実施例 1)

透明導電膜塗料の調製：

パラジウム水性ゾル	15 g
銀水性ゾル	35 g
イソプロピルアルコール	10 g
エチルアルコール	40 g

上記の成分を混合し、得られた混合液を超音波分散機（BRANSON ULTRASONICS 社製「ソニファイヤー450」）で分散し、実施例1の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料をブラウン管の表示面にスピンコーターを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明薄膜塗料を、同様にスピンコーターを用いて塗布し、このブラウン管を乾燥機に入れ、150℃で1時間焼付け処理して低反射透明導電膜を形成することにより、反射防止、高導電膜を有する実施例1の陰極線管を作成した。

(実施例 2)

透明導電膜塗料の調製：

パラジウム水性ゾル	35 g
銀水性ゾル	15 g
イソプロピルアルコール	10 g
エチルアルコール	40 g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して実施例2の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例2の陰極線管を作成した。

(実施例 3)

透明導電膜塗料の調製：

19

パラジウム水性ゾル	45 g
銀水性ゾル	5 g
イソプロピルアルコール	10 g
エチルアルコール	40 g

上記の成分を混合し、実施例 1 と同様に処理して実施例 3 の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料を用い、実施例 1 と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例 3 の陰極線管を作成した。

(実施例 4)

透明導電膜塗料の調製：

パラジウム水性ゾル	25 g
銀水性ゾル	25 g
イソプロピルアルコール	10 g
エチルアルコール	40 g

上記の成分を混合し、実施例 1 と同様に処理して実施例 4 の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料を用い、実施例 1 と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例 4 の陰極線管を作成した。

(実施例 5)

透明導電膜塗料の調製：

パラジウム水性ゾル	12.5 g
白金水性ゾル	12.5 g
銀水性ゾル	25 g
イソプロピルアルコール	10 g
エチルアルコール	40 g

上記の成分を混合し、実施例 1 と同様に処理して実施例 5 の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料を用い、実施例 1 と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例 5 の陰極線管を作成した。

(比較例 1)

透明導電膜塗料の調製：

銀水性ゾル	5 0 g
イソプロピルアルコール	1 0 g
エチルアルコール	4 0 g

上記の成分を混合し、実施例 1 と同様に処理して比較例 1 の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料を用い、実施例 1 と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例 1 の陰極線管を作成した。

(比較例 2)

透明導電膜塗料の調製：

アンチモンドープ酸化スズ微粉末 (住友大阪セメント社製、平均粒径 0. 0 1 μ m)	1. 5 g
純水	7 8. 5 g
ブチルセロソルブ	1 0. 0 g
I P A	1 0. 0 g

上記の成分を配合し、超音波分散機 (BRANSON ULTRASONICS 社製「ソニファイヤー 4 5 0」) で分散し、比較例 2 の透明導電膜塗料を調製した。

成膜：

上記の透明導電膜塗料を、ブラウン管の表示面にスピンコーターを用いて塗布し、乾燥後、前記の透明薄膜塗料を、同様にスピンコーターを用いて塗布し、乾燥機により 1 5 0℃で 1 時間焼付けて低反射透明導電膜を形成することによって反射防止・高導電膜を有する比較例 2 の陰極線管を作成した。

上記実施例 1 ~ 実施例 5、および比較例 1、比較例 2 の透明導電膜塗料における含有金属の種類および金属含有量を表 1 に示す。

表 1

塗料	金属種類	金属含有量 (重量部)
実施例 1	P d A g	0. 3 0. 7
実施例 2	P d A g	0. 7 0. 3
実施例 3	P d A g	0. 9 0. 1
実施例 4	P d A g	0. 5 0. 5
実施例 5	P d P t A g	0. 2 5 0. 2 5 0. 5 0
比較例 1	A g	1. 0
比較例 2	A T O* ¹⁾	1. 0

*¹⁾ アンチモンドープ酸化スズ

(評価測定)

陰極線管上に形成された低反射透明導電膜の性能を下記の装置または方法で測定した。

透過率 : 東京電色社製「Automatic Haze Meter H III DP」

ヘーズ : 東京電色社製「Automatic Haze meter H III DP」

表面抵抗 : 三菱化学社製「ロレスタ AP」(4端子法)

透過率差 : 日立製作所社製「U-3500」型自記分光光度計を用い、可視光領域での最大透過率と最小透過率との差を求めた。

(可視光領域における最大-最小透過率差が小さいほど透過率がよりフラットになり、透過画像の色相が鮮明となる。特に10%以下では、透過画像の色彩が黒色に近づき、より高度な鮮明さを持つようになる。)

反射率 : EG&G GAMMASCIENTIFIC社製「MODEL C-11」

電磁波遮蔽性 : 0. 5 MHz 基準で前記式 1 により計算

耐塩水性 : 塩水浸漬 3 日後の 0.5 MHz 電磁波遮蔽性

面間距離 : X 線回折装置により導電材料の面間距離の測定を行った。

X 線測定値は、実施例 1 ~ 実施例 5 ならびに比較例 1 は (1, 1, 1) 面、また比較例 2 は (1, 1, 0) 面における面間距離を示し、また () 内の値は理論値を示す。

測定結果を表 2 および表 3 に示す。

[以下余白]

表 2

	透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 (Ω/\square)	透過率差 (%)
実施例 1	70.1	0.0	1×10^2	10
実施例 2	70.1	0.0	5×10^2	3
実施例 3	70.3	0.0	8×10^2	2
実施例 4	70.5	0.0	3×10^2	5
実施例 5	71.2	0.0	5×10^2	8
比較例 1	76.3	0.1	6×10^2	20
比較例 2	102.7	0.1	5×10^7	1

表 3

	反射率 (%)	0.5MHz 電磁波遮蔽性 (dB)	耐塩水性	面間距離 (\AA)
実施例 1	0.6	87.2	82.5	2.33 (2.33)
実施例 2	0.3	80.2	80.1	2.27 (2.28)
実施例 3	0.5	78.2	78.2	2.25 (2.26)
実施例 4	0.2	82.4	81.8	2.30 (2.30)
実施例 5	0.4	80.2	79.4	2.31 (2.31)
比較例 1	0.9	75.0	10.1	2.36 (2.36)
比較例 2	1.0	56.0	56.0	3.36 (3.35)

表2および表3の結果から、少なくとも2種の金属を合計で10重量%以上含有する透明導電層を有する低反射透明導電膜が表示面に形成された実施例1～実施例5の陰極線管試料は、いずれも好適な透過率を有し、透過率差が小さく、反射率が小さく、かつヘーズが実質的に認められないので、透過画像が明るく、透過画像の色相が自然で、かつ鮮明であることがわかる。また、表面抵抗が小さいので帯電防止効果が高くまた電磁波遮蔽性が優れている。更に耐塩水性が優れていることから、耐久性にも優れていることがわかる。

X線測定による面間距離の測定結果から、実施例1～実施例5の透明導電層における金属は、いずれも単一物質のピークとして検出され、かつそれぞれPd:Ag=3:7、Pd:Ag=7:3、Pd:Ag=9:1、Pd:Ag=5:5、およびPd:Pt:Ag=2.5:2.5:5.0の比率からなる合金の面間距離(理論値)とほぼ一致しており、これらの2種または3種の金属が透明導電層中で合金を形成していることが示された。

これに対して従来公知の低反射透明導電膜を有する比較例1の陰極線管は、単一の金属(Ag)微粒子からなる透明導電層を有するので可視光透過スペクトルにおける透過率差が大であり、色相が偏って透過画像色が不自然に見え、また反射率が高くヘーズも認められるので視認性が劣っている。更に耐塩水性が著しく低いので耐久性が劣る。一方、比較例2の陰極線管は、透明導電層がアンチモンドープ酸化スズからなるものであり、反射率が高くヘーズも認められるため視認性が劣る。また表面抵抗が高く電磁波遮蔽性が劣るので、本発明の陰極線管に比べて本質的に低反射電磁波遮蔽性表示装置としての価値が低い。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明の透明導電膜は、少なくとも2種の金属を合計で10重量%以上含有する透明導電層を有するものであるため、透明性、調色性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、透過画像の色調が調整され、更に耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れていて、各種表示装置の帯電防止、電磁波遮蔽に有利に使用できる。

本発明の低反射透明導電膜は、前記の透明導電層の上層および/または下層に

、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が少なくとも1層設けられたものであるので、前記の特性に加えて反射防止性が付与され、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れ、透過画像の色調が調整され、更に耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性に優れていると共に外光反射やヘーズも抑制され、鮮明で視認性の良好な透過画像が得られる。

本発明の表示装置は、前記の低反射透明導電膜が表示面に形成されてなるものであるため、画像表示面に埃などが付着せず、電磁波が効果的に遮蔽されているので各種の電磁波障害が防止され、光透過性に優れているので画像が明るく、膜厚が均一なので表示面の外観が改善され、反射が抑制されているので視認性が良好であり、しかも塩水や日光などの金属腐食性環境においても導電性が失われることなく、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などを含む耐久性が高い。

従って本発明の透明導電膜および低反射透明導電膜は、テレビジョンやコンピュータディスプレイなどの陰極線管、プラズマディスプレイ、液晶表示装置、タッチパネル、電光表示装置など各種表示装置や太陽電池などの透明電極、透明発熱体などの透明導電性部材、電磁波を輻射する機器、またはガラスや建材などに装着して手術室、放送スタジオ、OA施設、自動車・建物などの窓、電子レンジの覗き窓などに有利に適用することができる。

また本発明の表示装置は、劣悪な環境下にも耐性が高く、長期にわたって、反射防止性・帯電防止性・電磁波遮蔽性を維持することができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも2種の金属を合計で10重量%以上含有する透明導電層を有することを特徴とする透明導電膜。
2. 前記の透明導電層中の少なくとも2種の金属が、銀、金、銅、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、レニウムおよびニッケルからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
3. 前記の透明導電層中の少なくとも2種の金属の内の1種が銀であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
4. 前記の透明導電層中の少なくとも2種の金属の内の1種がパラジウムであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
5. 前記の透明導電層がパラジウムと銀とを含み、かつPd : Agの比率が、30～99重量% : 70～1重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
6. 前記の透明導電層中の金属の少なくとも一部が、融合して連続した金属薄膜を形成してなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
7. 前記の透明導電層中の少なくとも2種の金属の少なくとも一部が、合金を形成してなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
8. 前記の透明導電層が、平均粒径が100nm以下である少なくとも2種の金属微粒子を含有する透明導電層用塗料を基材に塗布した後、150～250℃の範囲内の温度で焼付けて形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の透明導電膜。
9. 前記の透明導電層用塗料が、アルコールを45重量%以上含有するものであることを特徴とする請求の範囲第8項記載の透明導電膜。
10. 請求の範囲第1項～第9項の何れかに記載の透明導電膜の上層および／または下層に、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が少なくとも1層設けられたことを特徴とする低反射透明導電膜。
11. 前記の透明薄膜が、SiO₂を含有するものであることを特徴とする請求

の範囲第10項記載の低反射透明導電膜。

12. 前記の低反射透明導電膜の最外層に透明凹凸層が形成されたことを特徴とする請求の範囲第10項記載の低反射透明導電膜。

13. 前記の低反射透明導電膜を構成する少なくとも何れか1層に着色材が含有されたことを特徴とする請求の範囲第10項記載の低反射透明導電膜。

14. 請求の範囲第10項～第13項の何れかに記載された低反射透明導電膜が表示面に形成されたことを特徴とする表示装置。

1/1

図 1

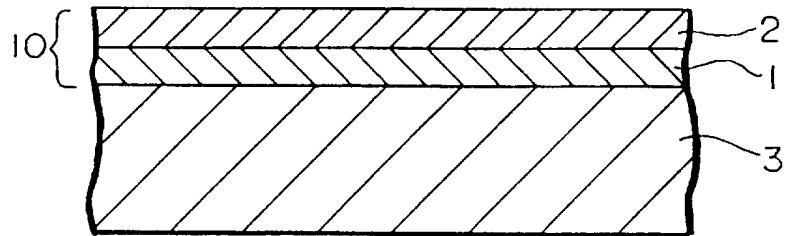
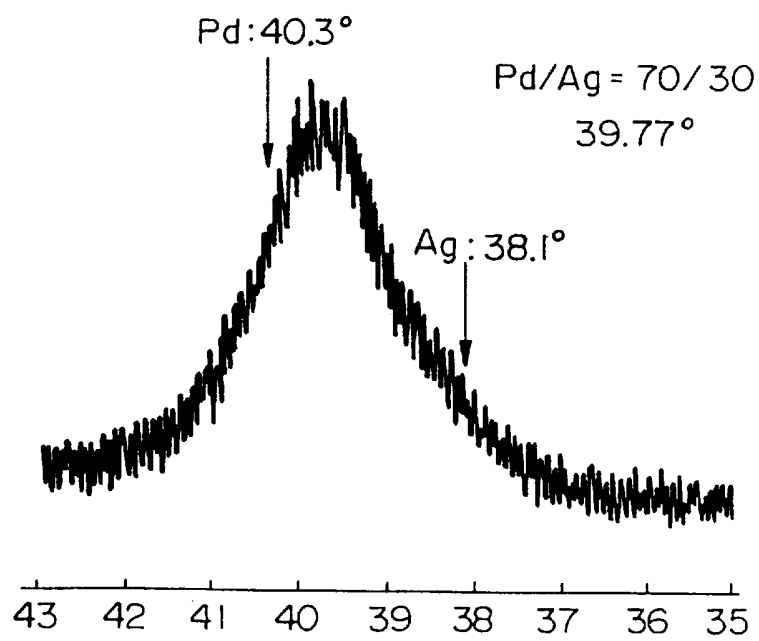


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01B5/14, H01B1/22, H05K9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01B5/14, H01B1/20, H01B13/00, H05K9/00, G09F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-241804, A (Toray Industries, Inc.), October 7, 1988 (07. 10. 88), Page 3, lower left column, line 19 to page 4, upper right column, line 1; page 5, upper left column, lines 5 to 11, lower left column, lines 10 to 13 (Family: none)	1, 2, 6-9
Y		3-5, 10-14
Y	JP, 08-077832, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), March 22, 1996 (22. 03. 96) (Family: none)	10 - 14
Y	JP, 06-049269, A (Mitsubishi Mateiral Corp.), February 22, 1994 (22. 02. 94) (Family: none)	3 - 5
Y	JP, A, 03-065530 (Hitachi, Ltd.), March 20, 1991 (20. 03. 91), Page 1, lower left column, line 14 to page 2, upper right column, line 12 (Family: none)	12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
September 1, 1997 (01. 09. 97)

Date of mailing of the international search report
September 9, 1997 (09. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁶ H01B5/14, H01B1/22, H05K9/00</p>		
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁶ H01B5/14, H01B1/20, H01B13/00, H05K9/00, G09F9/00</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926年-1997年 日本国公開実用新案公報 1971年-1996年 日本国登録実用新案公報 1994年-1997年</p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 63-241804, A (東レ株式会社) 7. 10. 月. 1988(07. 10. 88), 第3頁左下欄第19-第4頁 右上欄第1行, 第5頁左上欄第5-11行, 第5頁左下欄第10-13行(ファミリーなし)	1, 2, 6-9
Y		3-5, 10-14
Y	JP, 08-077832, A (触媒化成工業株式会社) 22. 3月. 1996(22. 03. 96)(ファミリーなし)	10-14
Y	JP, 06-049269, A(三菱マテリアル株式会社) 22. 2月. 1994(22. 02. 94)(ファミリーなし)	3-5
Y	JP, A, 03-065530 (株式会社日立製作所) 20. 3月. 1991(20. 03. 91)第1頁左下欄第14-第 2頁右上欄第12行(ファミリーなし)	12
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 01. 09. 97	国際調査報告の発送日 09.09.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 長 由紀子	5 L 4 2 3 3 印
		電話番号 03-3581-1101 内線 3562